

Nouvel appareil pour
le dosage rapide des gaz combustibles
mélangés à l'air

notamment de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone

Par M. J. TISSOT
Professeur de Physiologie générale.

Les appareils destinés à mesurer la proportion des gaz combustibles, hydrogène, oxyde de carbone, etc., que peut contenir l'air dans différentes conditions, ne peuvent guère être utilisés qu'au laboratoire et par des personnes spécialisées. Ces appareils utilisent en général, comme moyen de déterminer la combustion de ces gaz, une spirale de platine qui, par sa résistance au passage d'un courant électrique, est portée au rouge deux cents à quatre cents fois de suite.

Ce travail a pour but de faire connaître un appareil nouveau, très simple, permettant d'effectuer le dosage rapide, en dix minutes, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou d'autres gaz combustibles. Cet appareil permet de doser une proportion de 1 p. 3 000 à 1 p. 4 000 de ces gaz dans l'air ; son maniement est si simple que l'analyse peut être faite par une personne dépourvue totalement de connaissances scientifiques.

L'appareil est basé sur le principe de la combustion, par l'oxygène de l'air, du gaz à analyser, au moyen d'un catalyseur, le noir de palladium. Ce procédé n'est pas nouveau, mais il n'existait jusqu'ici aucun appareil permettant de l'utiliser d'une façon pratique et simple.

Ajoutons que l'appareil est d'un petit volume, d'un faible poids, ce qui le rend transportable sans aucune difficulté, qu'il ne comporte aucun accessoire et qu'ainsi il permet de faire les analyses au lieu même des dégagements d'hydrogène et d'oxyde de carbone, par exemple.

Cet appareil a été réalisé, à l'origine, pour éviter des explosions très graves qui se produisaient dans les locaux contenant de puissantes batteries d'accumulateurs et causant, outre des dégâts matériels très graves, la mort d'un certain nombre d'hommes.

Ultérieurement, j'ai étudié l'usage de cet appareil pour l'étendre au dosage d'autres gaz combustibles, notamment de l'oxyde de carbone.

Je vais décrire le modèle normal de cet appareil et nous examinerons ensuite les modifications qu'on peut lui faire subir pour l'adapter à certains cas particuliers.

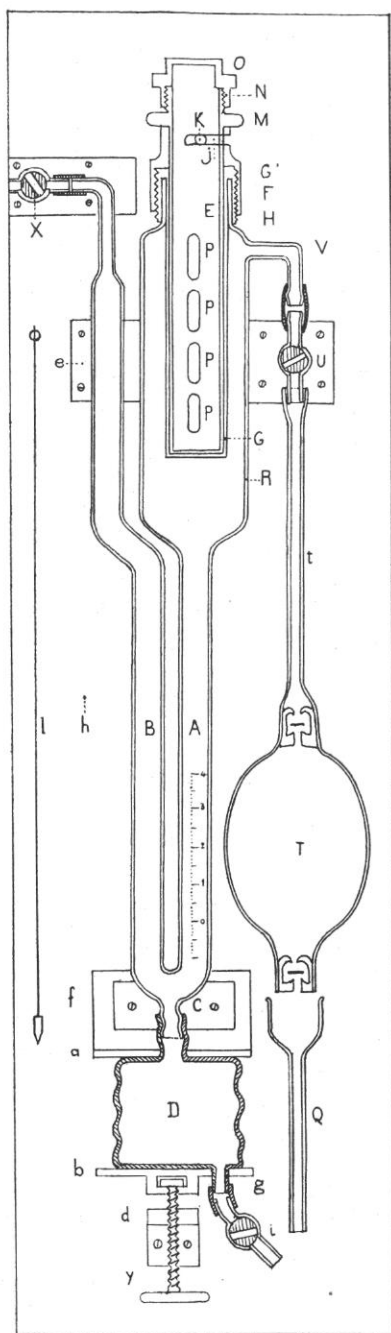


Fig. 1.

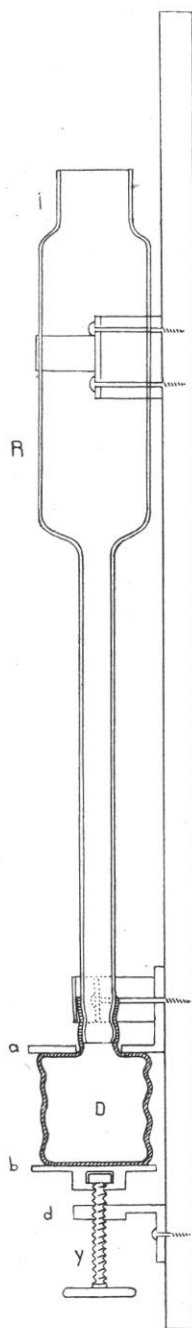


Fig. 2.

Description de l'appareil.

L'appareil est constitué :

1° Par un tube mesureur en verre AB (fig. 1), destiné à la mesure des volumes gazeux et dont une partie R (fig. 1 et 2), dilatée en ampoule, constitue le laboratoire ;

2° Par un laboratoire en verre R (fig. 1), sur lequel est ajusté une partie métallique G (fig. 1 et 3), contenant un panier en toile métallique K (fig. 3), rempli d'amiante chargé de noir de palladium ;

3° D'une poire en caoutchouc T (fig. 1), portant une soupape d'aspiration et une soupape de refoulement, destinée à remplir le mesureur du gaz à analyser ;

4° D'un réservoir en caoutchouc D (fig. 1 et 2), rempli d'eau ou d'une solution de soude caustique, ajusté à la partie inférieure du mesureur et qui sert à l'introduction de l'eau dans les deux branches A et B (fig. 1) du mesureur et à en modifier les niveaux pour la mesure des volumes gazeux ;

5° D'un fil à plomb ;

6° D'une feuille protectrice transparente.

Voici la description de ces diverses parties :

1° TUBE MEASUREUR. — Il est constitué par un tube en U dont les deux branches A et B sont prolongées à la partie inférieure par le tube C, sur lequel vient se ligaturer la poire à liquide D.

La branche B du mesureur est destinée seulement à rester en communication avec l'air extérieur pour l'établissement de la pression atmosphérique, tandis que la partie AR est destinée à contenir le gaz à analyser. Les deux tubes A et B ont un diamètre intérieur de 6^{mm},2. Le tube A porte seul une graduation dont les petites divisions ont sensiblement un millimètre d'écartement entre elles. Dix divisions correspondent à un volume de 0^{cc},3. C'est là le diamètre le plus favorable à donner aux tubes A et B pour l'analyse des mélanges gazeux contenant de faibles quantités de grisou ou d'oxyde de carbone.

Mais, quand il s'agit d'analyser des mélanges gazeux contenant de 2 à 5 p. 100 de gaz, il faut employer un mesureur dont les tubes ont un plus grand diamètre. Par exemple, quand il s'agit de mesurer la proportion d'hydrogène contenue dans l'air pour les valeurs de 1 à 5 p. 100, le diamètre des tubes le plus convenable est de 9^{mm},8 ; avec ce diamètre, l'espace compris entre 10 petites divisions espacées entre chacune d'elles de 1 millimètre, est de 0^{cc},75, et une réduction de volume de cette valeur dans le gaz analysé correspond à une proportion d'hydrogène de 1 p. 100, le volume absolu du gaz analysé dans le mesureur étant de 50 centimètres cubes.

Pour le cas des mélanges gazeux pauvres en gaz combustibles, un diamètre de 6^{mm},2 pour le mesureur donne une grande sensibilité à l'appareil ; ainsi, pour une proportion de 1 p. 1 000 d'oxyde de carbone, la réduction de volume est de 2,5 petites divisions. Nous développerons ce point particulier plus en détail ultérieurement.

La partie supérieure du mesureur est dilatée en ampoule pour constituer le laboratoire R (fig. 1).

La capacité totale du mesureur, y compris le laboratoire, entre le point O de la graduation et la clef du robinet U, est de 50 centimètres cubes, la partie métallique GEO (fig. 1) du laboratoire étant en place et n'étant pas comprise dans ce volume, ni la quantité d'air qu'elle contient.

A la partie supérieure du tube B est adapté, à l'aide d'un tube de caoutchouc, le robinet X dont la fermeture s'opère seulement dans le cas où on veut comprimer le gaz dans le mesureur pour faire monter la solution de soude caustique jusqu'à la partie inférieure de l'ampoule R du mesureur.

2^o LABORATOIRE. — Le laboratoire comprend la dilatation en ampoule R (fig. 1 et 2) du mesureur et une partie métallique GEO (fig. 1), qui s'ajuste sur la partie rétrécie I (fig. 2) de l'ampoule, à l'aide d'un mastic solide (mastic GOLAZ).

L'ampoule R porte latéralement un tube coudé auquel est fixé le robinet métallique U par un tube intermédiaire en caoutchouc.

La figure 3 montre, en grandeur naturelle, la partie métallique du laboratoire, dont une partie a été coupée pour laisser voir, à l'intérieur, le panier en toile métallique contenant le noir de palladium.

Cette partie métallique du laboratoire comprend deux tubes concentriques en laiton EG (fig. 1 et 3), pouvant glisser et tourner l'un sur l'autre à frottement doux quand ils sont graissés, mais néanmoins ajustés de telle façon que l'air ne puisse pas passer entre eux, même sous pression. Les deux tubes sont fermés à l'une de leurs extrémités

par une rondelle de laiton G'E' (fig. 3), et ils portent tous deux 4 fenêtres P rigoureusement symétriques et qui viennent se superposer exactement quand on fait tourner le tube intérieur E.

Le tube de laiton G est soudé à une bague F dont la collerette F' (fig. 3) se visse sur la bague H (fig. 3), laquelle est elle-même soudée sur le col I de l'ampoule R (fig. 3) du mesureur à l'aide d'un mastic solide appliqué à chaud (mastic GOLAZ). Cette bague est donc immobile. Elle porte en outre une saignée J, pratiquée exactement sur la moitié de sa circonférence et qui est destinée à loger l'ergot K (fig. 3) soudé sur le tube E et dont la fonction est de limiter exactement le mouvement du tube E quand on fait tourner la partie molletée M de manière à amener les quatre fenêtres P du tube E en coïncidence avec les quatre fenêtres identiques du tube G, ou à les mettre en opposition avec elles à 180°.

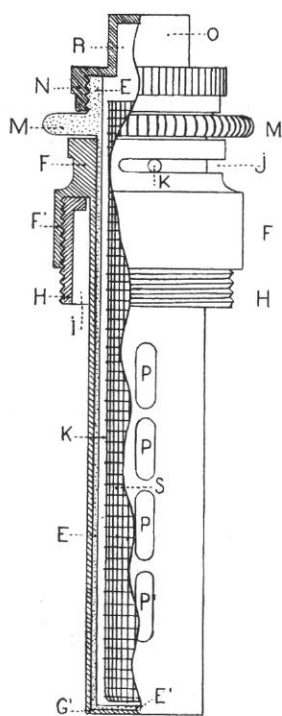


Fig. 3.

Le tube E est soudé à une bague de laiton E' portant la partie molletée M et un pas de vis sur lequel vient s'ajuster le bouchon O destiné à obturer la cavité intérieure.

L'ensemble, ainsi constitué, renferme à son intérieur un panier en toile métallique K (fig. 3) dans lequel on a introduit du coton d'amiante imprégné de la plus forte quantité possible de noir de palladium, mais sans excès, afin d'éviter qu'aucune particule de noir ne puisse être répandue hors du tube.

Ainsi, il devient facile de comprendre que, par le simple jeu de la partie molletée M (fig. 3), on met le noir de palladium en contact avec le gaz à analyser du mesureur quand les fenêtres P sont mises en coïncidence et qu'on l'isole rigoureusement du gaz quand on met les fenêtres en opposition à 180°.

Le noir de palladium doit être très fin et très actif.

3° POIRE EN CAOUTCHOUC. — C'est une poire ordinaire T (fig. 1), de bonne taille, solide, munie d'une soupape d'aspiration et d'une soupape de refoulement ; reliée au mesureur par le tube *t*, elle sert à pomper l'air extérieur ou le gaz à analyser et à le refouler dans le mesureur ; une dizaine de pressions à fond sur la poire, effectuées après qu'on a fait baisser le niveau de l'eau jusqu'en C, suffisent pour remplir le mesureur de gaz pur. On peut relier directement la poire à l'endroit ou au local dont on veut analyser l'air par un tube Q.

4° RÉSERVOIR A EAU. — Ce réservoir D (fig. 1 et 2) est en caoutchouc. Il est relié au tube C du mesureur par une tubulure ligaturée sur ce tube. Une vis Y (fig. 1 et 2), engagée dans la pièce immobile *d*, permet de comprimer ou de décompresser la poire D entre les lames de métal *a* et *b* (fig. 1 et 2). Un tube *g*, auquel est adapté un robinet métallique *i*, permet l'introduction de l'eau dans le réservoir D, ou son extraction.

5° NIVEAU DE L'APPAREIL. — Il est assuré par un fil à plomb l (fig. 1). Le fil doit rester parallèle à l'arrête mn de la planche h .

6° FEUILLE PROTECTRICE TRANSPARENTE. — C'est une lame mince en cellophane disposée en avant de l'appareil et destinée à empêcher l'air expiré par l'opérateur, ou la chaleur rayonnée par son corps, ou encore les courants d'air, de modifier la température de l'appareil.

Fonctionnement de l'appareil.

Pour décrire ce fonctionnement, nous indiquerons le cas le plus simple, celui de l'analyse d'un mélange d'air et d'hydrogène. En effet, dans ce cas, il ne se produit pas d'acide carbonique, et la réaction se borne à la combustion simple du gaz avec production de vapeur d'eau. Dans ce cas, il suffit que la poire D renferme de l'eau pure.

Voici les diverses opérations à effectuer :

1° Baisser le niveau de l'eau en C en dévissant un peu la vis Y (fig. 1), le robinet X étant et restant ouvert ; il doit toujours être ouvert, sauf dans le cas particulier de compression du gaz.

2° Mettre le gaz contenu dans le laboratoire métallique en équilibre avec la pression atmosphérique en tournant la partie moletée M (fig. 3) pour ouvrir les fenêtres P pendant quelques secondes, et les fermer ensuite en tournant M en sens inverse à *fond*.

3° Ouvrir le robinet U et faire fonctionner la poire T dix fois à fond, sans trop de rapidité.

4° Manœuvrer la vis Y pour faire monter doucement l'eau jusqu'au O et, à ce moment exact, fermer le robinet U ; les soupapes de la poire T sont assez peu étanches pour qu'une petite quantité d'air y passe librement. Attendre une ou deux minutes pour s'assurer que le niveau de l'eau est immobile à O, ou jusqu'à ce qu'il soit immobile, et lire exactement le volume indiqué par la base du ménisque d'eau.

5° Tourner le bouton M pour ouvrir les fenêtres P et faire monter le niveau de l'eau de 3 à 4 centimètres dans le tube B. La dénivellation se produit lentement en A. Dès qu'elle a totalement cessé :

6° Replacer les deux niveaux de l'eau dans les tubes A et B sur la même horizontale et lire le niveau dans le tube gradué.

Le chiffre lu indique *directement* la proportion d'hydrogène contenue dans 100 centimètres cubes du gaz analysé, la graduation étant calculée à cet effet.

L'analyse est ainsi terminée.

Examinons maintenant le degré d'exactitude du résultat observé.

Je me borne à indiquer ici que, en ce qui concerne le but primitivement visé en établissant cet appareil, la détermination de proportions d'hydrogène variant de 1 à 5 p. 100 dans l'air d'un local contenant une puissante batterie d'accumulateurs, la précision de l'appareil est supérieure à celle qui est nécessaire.

Néanmoins, un certain nombre de précautions sont à prendre au cours d'une analyse ;

par exemple, se placer à l'abri des courants d'air, éviter toutes les causes qui peuvent intervenir pour échauffer ou refroidir l'appareil.

Dans l'appareil établi pour l'usage pratique indiqué ci-dessus, une proportion de 1 p. 100 d'hydrogène correspond à 10 divisions de 1 millimètre de haut de la graduation ; l'erreur possible dans les analyses rapides faites sans précautions spéciales peut être de 1 ou 2 petites divisions. Donc le résultat est toujours rigoureusement sûr.

Si on veut effectuer des analyses plus précises, on a recours à un certain nombre de précautions supplémentaires qui sont indiquées plus loin à propos des analyses d'air contenant de très faibles proportions d'oxyde de carbone.

Nous examinerons maintenant successivement les particularités relatives aux analyses d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

HYDROGÈNE. — Quand l'appareil sert seulement à la recherche d'un résultat pratique, comme celui d'éviter les explosions d'hydrogène et d'air, par exemple, il est inutile qu'on lui donne une grande sensibilité ; dans ce cas, le tube gradué du mesureur aura de préférence un diamètre intérieur de 9^{mm},8, pour lequel une grande division de 10 millimètres de haut correspond à une capacité de 0^{cc},75.

Deux volumes d'hydrogène se combinent à un volume d'oxygène pour former de l'eau. La concentration de trois volumes qui s'opère après la combustion correspond donc à deux volumes d'hydrogène brûlés. Donc une contraction de 0^{cc},75 correspond à un volume d'hydrogène de $\frac{0,75 \times 2}{3} = 0^{cc},5$. Comme la capacité du mesureur est de 50 centimètres cubes, il s'ensuit que cette contraction de 0^{cc},75 correspond à une proportion d'hydrogène de 1 p. 100, c'est-à-dire que chaque division de 10 millimètres du mesureur correspond à 1 p. 100 d'hydrogène.

Les chiffres 1, 2, 3, 4, 5 placés sur la graduation indiquent donc bien directement la proportion d'hydrogène contenue dans 100 centimètres cubes de gaz.

Derrière le mesureur, en face de la division 5, se trouve placé, sur une feuille de papier blanc, un trait rouge avec le mot ventilation ; ce trait indique la proportion d'hydrogène qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas risquer d'atteindre la limite d'inflammabilité des mélanges d'air et d'hydrogène.

Si, dans un autre but, on veut faire des analyses d'hydrogène avec une beaucoup plus grande exactitude, on emploiera l'appareil qui sert aux analyses d'oxyde de carbone et dont le mesureur a un diamètre intérieur de 6^{mm},2 et une capacité de 0^{cc},3 pour une division de 10 millimètres de haut.

OXYDE DE CARBONE. — L'oxyde de carbone s'oxyde au contact du noir de palladium suivant la réaction :



Ainsi, quand on oxyde 1 volume d'oxyde de carbone sans absorber l'acide carbonique produit, la contraction du volume gazeux est égale à la moitié seulement du volume d'oxyde de carbone existant dans le gaz analysé. Cette faible réduction de volume augmente la difficulté déjà grande du dosage de ce gaz dans l'air en raison des proportions très minimes qu'il y a lieu de rechercher bien souvent.

Aussi, pour diminuer la difficulté du dosage, il convient d'absorber l'acide carbonique au cours de l'analyse, simultanément à l'oxydation de l'oxyde de carbone.

Dans ce cas, la réduction de volume est maximum après la combustion ; les 2 volumes d'oxyde de carbone et le volume d'oxygène qu'il fixe ont disparu ; la proportion d'oxyde de carbone contenue dans le gaz analysé est donc égale aux deux tiers de la contraction du volume total.

Pour les mélanges d'air et d'oxyde de carbone, l'analyse se fera sur un volume gazeux de 100 centimètres cubes, et le tube gradué du mesureur aura un diamètre intérieur de 6^{mm},2 correspondant à un volume de 0^{cc},3 pour une division de 10 millimètres de haut. En outre, le réservoir de l'appareil est rempli d'une solution de soude à 8 p. 100.

Prenons le cas de l'analyse de 100 centimètres cubes d'air contenant 1 p. 1 000 d'oxyde de carbone, soit 0,1 p. 100 et 0,05 p. 50. La réduction de volume, après combustion, sera égale à 0^{cc},15. Comme 10 petites divisions de 1 millimètre ont un volume de 0^{cc},3, la contraction du volume gazeux après combustion sera égale à 5 petites divisions ; on voit donc, d'après le chiffre, qu'on pourra déceler la quantité d'oxyde de carbone présente dans l'air contenant 1 p. 2 000 et même 1 p. 3 000 de ce gaz. Mais il faut reconnaître que, pour ces proportions, les analyses deviennent difficiles et demandent une grande attention. Ce sont précisément ces doses d'oxyde de carbone dans l'air qu'il importe de déceler. En effet, lorsqu'un sujet respire pendant longtemps de l'air contenant une proportion de 0^{cc},5 d'oxyde de carbone par litre, soit 1 p. 2 000, on constate, d'après GRÉHANT, que son sang contient, au bout de deux heures, 8 centimètres cubes d'oxyde de carbone pour 100 centimètres cubes de sang. Avec un mélange contenant 1 p. 4 000 d'oxyde de carbone, soit 0^{cc},25 par litre d'air, 100 centimètres cubes de sang fixent, au bout de deux heures, 4 centimètres cubes d'oxyde de carbone.

Ainsi donc, ce sont bien les proportions de 1 p. 2 000 à 1 p. 4 000 qu'il convient de pouvoir doser dans l'air.

L'avantage de l'appareil portatif est qu'on peut faire et répéter l'analyse sur place et au voisinage immédiat du local où l'air est altéré.

Mais, pour arriver à mesurer des proportions aussi faibles d'oxyde de carbone avec ce petit appareil, il convient de faire l'analyse avec deux appareils dont l'un sert de témoin des variations de température et de pression pendant qu'on fait l'analyse avec l'autre, dans les conditions indiquées à la page 15. L'analyse sera répétée ensuite avec l'appareil témoin, tandis que l'autre servira à son tour de témoin, et on prendra la moyenne des deux résultats.

Il faut en outre prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter toutes les causes d'échauffement pouvant provenir de l'opérateur, de placer les appareils, pour l'analyse, dans un endroit où il n'y a pas de courants d'air notables, d'attendre, avant de commencer

les analyses, que les appareils se soient mis en équilibre de température avec le milieu extérieur, etc.

Enfin, si l'on veut réaliser des analyses encore plus précises, on les fera sur l'appareil établi de manière que les tubes soient entièrement plongés dans une cuve à eau contenant, à côté du mesureur, un tube comparateur permettant de corriger les variations de température et de pression et dont la capacité soit égale à celle du mesureur, y compris le volume de l'air contenu dans la chambre à noir de palladium.

Quand il s'agit du dosage d'aussi faibles quantités d'oxyde de carbone, on peut se demander si la solubilité de ce gaz dans l'eau n'intervient pas pour fausser les résultats. Aussi, il est bon de préciser la valeur de cette cause possible d'erreur.

On sait que les gaz se dissolvent dans les liquides proportionnellement à la tension propre qu'ils possèdent dans le mélange gazeux. L'équilibre de tension entre le liquide et le mélange gazeux correspond à un coefficient déterminé, le coefficient de solubilité.

Ici interviennent à la fois, pour apprécier le volume total de gaz dissous par l'eau en contact avec un certain volume de gaz à analyser, le volume de cette eau et le volume du gaz. Donc, plus il y a d'eau en contact avec le gaz à analyser, plus il y a de gaz dissous ; plus grand est le volume de gaz à analyser, moins forte la proportion de gaz dissoute dans l'eau par rapport à la quantité totale de ce gaz dans le mélange.

Pour l'oxyde de carbone, le coefficient de solubilité est de 0,023 à 20°. Un mélange gazeux à 1 p. 1 000 de ce gaz en contient 0^{cc},05 pour 50 centimètres cubes de gaz. Si ce volume de 50 centimètres cubes est mis en contact avec un égal volume d'eau, la quantité de gaz dissoute sera : $0,05 \times 0,023 = 0,00115$, c'est-à-dire 45 fois plus faible que la quantité totale de gaz à analyser, 0^{cc},05. Or, 0^{cc},05 d'oxyde de carbone donnent dans l'appareil une réduction de volume de 2,5 divisions de 1 millimètre ; le quarante-cinquième de cette quantité est complètement négligeable. Notons en plus que la quantité d'eau du réservoir peut être réduite facilement à 15 ou 20 centimètres cubes, ce qui réduit proportionnellement la proportion de gaz dissoute. Donc, la solubilité de l'oxyde de carbone dans l'eau n'intervient pas comme cause d'erreur.
